

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C11D 17/06, 11/00, 1/83		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/02176 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Februar 1993 (04.02.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/01616 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. Juli 1992 (16.07.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 24 701.9 25. Juli 1991 (25.07.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KÜHNE, Norbert [DE/DE]; Dürerstraße 63, D-5657 Haan (DE). PAWELCZYK, Hubert [DE/DE]; Alt Eller 23, D-4000 Düsseldorf (DE). JACOBS, Jochen [DE/DE]; Teschen-sudberg 50, D-5600 Wuppertal 12 (DE). VOGT, Günther [DE/DE]; Brucknerstraße 13, D-4154 Tönisvorst 2 (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 10 11 00 13, D-4000 Düsseldorf 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: METHOD OF PRODUCING HIGH-BULK-DENSITY WASHING AGENTS WITH IMPROVED DISSOLVING SPEED			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASCHMITTELN MIT HOHEM SCHÜTTGEWICHT UND VERBESSERTER LÖSEGESCHWINDIGKEIT			
(57) Abstract <p>The invention concerns the production of high-bulk-density solid washing and cleaning agents with improved dissolving speed, produced by mixing solid and liquid washing-agent raw materials and, at the same time or subsequently, modifying the form of the particles in the mixture and, if required, drying it. Anionic surfactants, builders and alkalisation agents are added as the solid components, and non-anionic surfactants as the liquid components. To improve the dissolution behaviour and to facilitate mixing, the liquid non-ionic surfactants are used intimately mixed with a structure breaker in the ratio by wt. of non-ionic surfactant: structure-breaker of 10:1 to 1:2. Preferred structure-breakers are poly(ethylene glycol) or poly(propylene glycol) with a relative molecular weight between 200 and 12,000, addition products produced by reacting about 20 to 80 moles of ethylene oxide with 1 mole of an aliphatic alcohol with substantially 8 to 20 carbon atoms, and mixtures thereof.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Feste Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht und verbesserter Lösegeschwindigkeit werden durch Zusammenfügen fester und flüssiger Waschmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung und gewünschtenfalls Trocknung, wobei als feste Bestandteile Aniontenside, Buildersubstanzen und Alkalisierungsmittel und als flüssige Bestandteile Niotenside eingesetzt werden, dadurch erhalten, daß man zur Verbesserung des Auflöseverhaltens und zur Erleichterung der Einarbeitung die flüssigen Niotenside in inniger Vermischung mit einem Strukturbrecher in einem Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher von 10 : 1 bis 1 : 2 einsetzt. Bevorzugt eingesetzte Strukturbrecher sind Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 12 000, Anlagerungsprodukte von etwa 20 bis 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines aliphatischen Alkohols mit im wesentlichen 8 bis 20 Kohlenstoffatomen sowie Mischungen aus diesen.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabun	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Verelgtes Könlgreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TC	Togo
CZ	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

Doc. 1-1 on ss 9 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Prepn. of solid washing and cleaning compsn. with high bulk wt. - by combining solid anionic surfactant, builder and alkali with liq. mixt. of nonionic tenside and structure-breaker-e.g. polyethylene glycol

Patent Number : DE4124701

International patents classification : C11D-011/00 C11D-017/06 C11D-001/83 C11D-003/20

• Abstract :

DE4124701 A In prepn. of solid washing by combining (a) anionic tensides, builders and alkalising agents as solid components, and (b) niotensides as liq. components, with simultaneous or later shaping and drying, the niotensides are used in admixture with (c) a structure breaker, in ratio by wt. of (b):(c) of 10-1:1.

(a) The anionic tensides are pref. solids, liqs. or pastes. (b) The niotensides are ethoxylates of 8-20C aliphatic alcohols with 1-15 EO. The tenside content is 20-45 wt.%, pref. 5-40% (8-35%) of anionic tenside and 1-15% (2-10%) of niotenside, in ratio by wt. of anionic:nonionic tenside of at least 1:1 (2-6:1). (c) The structure breaker is polyethylene glycol and/or polypropylene glycol and/or (di)sulphates and/or (di)sulphosuccinates of these.

ADVANTAGE - Dissolution is more rapid at 15-60 deg.C, and processing is simplified (Dwg.0/0)

EP-595946 B A process for the prodn. of solid detergents of high bulk density by combining solid and liq. detergent raw materials with simultaneous or subsequent shaping and opt. drying excluding spray drying, anionic surfactants, builders and alkalising agents being used as solid constituents and nonionic surfactants being used as liq. constituents, characterised in that, to improve dissolving behaviour and to facilitate incorporation, the liq. nonionic surfactants are used in the form of an intimate mixt. with a structure breaker selected from the gp. of lower polyalkylene glycols derived from linear or branched glycols contg. 2 to 6 carbon atoms, sulphates and disulphates of it, water-soluble salts of mono- and/or disulphosuccinates of lower polyalkylene glycols or mixts of it, adducts of about 20 to 80 moles of ethylene oxide with 1 mole of an aliphatic alcohol essentially contg. 8 to 20 carbon atoms, ethoxylated vicinal internal alkanediols or alkane-1,2-diols contg. 8 to 18 carbon atoms and 4 to 15 moles of ethylene oxide per mole of diol, modified nonionic surfactants contg. a terminal acid group, alkylene glycol monoalkyl ethers corresp. to the general formula RO (CH₂CH₂O)_nH in which R is a gp. contg. 2 to 8 carbon atoms and n is a number of 1 to 8, and water in a ratio by wt. of liq. nonionic surfactant to structure breaker of 10:1 to 1:2. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE4124701 A1 19930128 DW1993-05 C11D-011/00 8p * AP: 1991DE-4124701 19910725
WO9302176 A1 19930204 DW1993-07 C11D-017/06 Ger 31p
AP: 1992WO-EP01616 19920716 DSNW: JP KR US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU MC NL SE
EP-595946 A1 19940511 DW1994-19 C11D-017/06 Ger FD:
Based on WO9302176 AP: 1992EP-0916049 19920716; 1992WO-EP01616 19920716 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC NL
JP06509369 W 19941020 DW1995-01 C11D-017/06 8p FD:
Based on WO9302176 AP: 1992WO-EP01616 19920716; 1993JP-0502585 19920716
EP-595946 B1 19970312 DW1997-15 C11D-017/06 Ger 13p FD:
Based on WO9302176 AP: 1992EP-0916049 19920716; 1992WO-EP01616 19920716 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL
DE59208196 G 19970417 DW1997-21 C11D-017/06 FD: Based on EP-595946; Based on WO9302176 AP: 1992DE-5008196 19920716; 1992EP-0916049 19920716; 1992WO-EP01616 19920716
ES2098520 T3 19970501 DW1997-24 C11D-017/06 FD: Based on EP-595946 AP: 1992EP-0916049 19920716
Priority n° : 1991DE-4124701 19910725
Covered countries : 18
Publications count : 7
Cited patents : EP-208534; EP-337330; EP-402112; US3849327; WO9102047

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
Inventor(s) : JACOBS J; KUEHNE N; PAWELCZYK H; VOGT G

• Accession codes :

Accession N° : 1993-037404 [05]
Sec. Acc. n° CPI : C1993-016921

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A12-W12A A12-W12B D11-D03 E10-H01D
Derwent Classes : A97 D16 D25 E17

• Update codes :

Basic update code :1993-05
Equiv. update code :1993-07; 1994-19; 1995-01; 1997-24

10/21 72/01010

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASCHMITTELN MIT HOHEM SCHÜTTGEWICHT UND
VERBESSERTER LÖSEGESCHWINDIGKEIT

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln sowie die nach diesem Verfahren hergestellten Wasch- und Reinigungsmittel, die sich durch eine verbesserte Lösegeschwindigkeit, insbesondere bei niederen Temperaturen, auszeichnen.

Feste Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht, d.h. Mittel mit einem Schüttgewicht oberhalb 500 g/l, weisen oft aufgrund ihrer kompaktierten Form und aus der daraus resultierenden geringeren Oberfläche eine geringere Lösegeschwindigkeit, insbesondere bei niederen Temperaturen um 15 bis 60 °C, auf als Mittel mit einer vergleichbaren Zusammensetzung, die aber ein Schüttgewicht von beispielsweise nur 300 g/l besitzen.

Es ist auch bekannt, daß manche Tenside beim Lösen in Wasser oder beim Verdünnen ihrer Lösungen eine Gelphase bilden.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP 7049 ist bekannt, daß die Viskosität von ethoxylierten Fettalkoholen, die beim Verdünnen mit Wasser Gele bilden, durch den Zusatz von ethoxylierten Alkandiolen verringert werden kann.

Die EP 208 534 beschreibt sprühgetrocknete Granulate mit verbessertem Löseverhalten. Dies wird dadurch erreicht, daß die wäßrige Aufschlämmung, welche sprühgetrocknet wird, Polyacrylat und insbesondere eine Mischung aus Polyacrylat, Polyethylenglykol und Niotensid enthält.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 ist ein Verfahren zur Herstellung verdichteter Granulate bekannt, die in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Dabei wird ein homogenes Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt. Diese Anmeldung lehrt, daß als Plastifizier- und/oder Gleitmittel Tenside eingesetzt werden können. Dabei

ist es möglich, daß die Plastifizier- und/oder Gleitmittel begrenzte Mengen an Hilfsflüssigkeiten enthalten. Zu diesen Hilfsflüssigkeiten zählen auch höher siedende, gegebenenfalls polyethoxylierte Alkohole, bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhten Temperaturen fließfähige Polyalkoxylate und dergleichen. Es wurde jedoch nicht erkannt, daß durch den gezielten Einsatz bestimmter Mengen an Hilfsflüssigkeiten das Auflösungsverhalten der verdichteten Granulate positiv beeinflusst werden kann.

Während die verringerte Lösegeschwindigkeit bei der maschinellen Anwendung der Mittel weniger störend ist, werden diese Mittel bei ihrer manuellen Anwendung, beispielsweise bei der Anwendung im Handwaschbecken, vom Verbraucher im allgemeinen nicht akzeptiert.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein festes Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht herzustellen, das übliche Inhaltsstoffe, einschließlich ethoxylierter Alkohole als nichtionische Tenside, enthält und das bei Temperaturen zwischen 15 und 60 °C eine verbesserte Lösegeschwindigkeit aufweist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Lösegeschwindigkeit von festen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht und üblicher Zusammensetzung dadurch verbessert werden kann, daß die als nichtionischen Tenside eingesetzten flüssigen ethoxylierten Alkohole bei der Herstellung der Mittel in einer bestimmten Form in das Verfahren eingebracht werden.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht durch Zusammenfügen fester und flüssiger Waschmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung und gewünschtenfalls Trocknung, wobei man als feste Bestandteile Aniontenside, Buildersubstanzen und Alkalisierungsmittel und als flüssige Bestandteile Niotenside einsetzt, und bei dem man zur Verbesserung des Auflösungsverhaltens und zur Erleichterung der Einarbeitung die flüssigen Niotenside in inniger Vermischung mit einem Strukturbrecher in einem Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher von 10 : 1 bis 1 : 2 einsetzt.

Die flüssigen nichtionischen Tenside leiten sich vorzugsweise von ethoxylierten Fettalkoholen mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 1 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol und insbesondere von primären Alkoholen mit vorzugsweise 9 bis 18 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol ab, in denen der Alkoholrest linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch lineare Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bevorzugt, wie zum Beispiel aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeschränkte Homologenverteilung (narrow range ethoxylates, NRE) auf. Insbesondere sind Alkoholethoxylate bevorzugt, die durchschnittlich 2 bis 8 Ethylenoxidgruppen aufweisen. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₉-C₁₁-Oxoalkohol mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Oxoalkohol mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und insbesondere C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO.

Als Strukturbrecher eignet sich eine Reihe sowohl fester als auch flüssiger Substanzen, die hydrophil, wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar sind. Geeignet sind beispielsweise niedere Polyalkylenglykole, die sich von geradkettigen oder verzweigten Glykolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ableiten, vorzugsweise Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, und eine relative Molekülmasse zwischen 200 und 12 000 aufweisen. Insbesondere sind Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 4 000 bevorzugt, wobei die flüssigen Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse bis 2 000 und insbesondere zwischen 200 und 600 besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweisen.

Ebenso sind die Sulfate und insbesondere die Disulfate von niederen Polyalkylenglykolethern und zwar insbesondere des Polyethylenglykols und des 1,2-Polypropylenglykols geeignet. Besonders bevorzugt sind dabei die Sulfate und/oder Disulfate, die sich von Polyethylenglykolen und

Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 6000 und insbesondere zwischen 1 000 und 4 000 ableiten. Die Disulfate stammen dabei in der Regel von Polyglykolethern, wie sie - bewirkt durch geringe Wasserspuren - bei der Oxalkylierung von alkoholischen Komponenten entstehen können, ab.

Eine weitere Gruppe der geeigneten Strukturbrecher besteht aus den wasserlöslichen Salzen von Mono- und/oder Disulfosuccinaten der niederen Polyalkylenglykolether. Besondere Bedeutung besitzen dabei wiederum die entsprechenden Polyethylenglykolether- und Polypropylenglykolether-Verbindungen, wobei Sulfosuccinate und Disulfosuccinate von Polyglykolethern mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 6 000, insbesondere zwischen 1 000 und 4 000, besonders bevorzugt sind.

Für die Verwendung der anionisch modifizierten Polyalkylenglykolether als Strukturbrecher kommen beliebige Salze, vorzugsweise jedoch die Alkalimetallsalze, insbesondere die Natrium- und Kalium-Salze, sowie Ammoniumsalze und/oder Salze von organischen Aminen, beispielsweise von Triethanolamin, in Betracht. Die für die praktische Anwendung wichtigsten Salze sind die Natrium- und Kaliumsalze der Sulfate, Disulfate, Sulfosuccinate und Disulfosuccinate von Polyethylenglykol und Polypropylenglykol.

Vorzugsweise werden auch Mischungen der Polyalkylenglykolether und ihrer anionisch modifizierten Derivate in einem beliebigen Mischungsverhältnis eingesetzt. Insbesondere ist dabei eine Mischung aus Polyalkylenglykolether und den Sulfosuccinaten und/oder Disulfosuccinaten der Polyalkylenglykolether bevorzugt. Geeignet ist aber auch eine Mischung aus Polyalkylenglykolether und den entsprechenden Sulfaten und/oder Disulfaten und eine Mischung aus Polyalkylenglykolether und den entsprechenden Sulfaten und/oder Disulfaten sowie den entsprechenden Sulfosuccinaten und/oder Sulfodisuccinaten.

Weiterhin sind im Sinne dieser Erfindung geeignete und bevorzugt eingesetzte Strukturbrecher die Anlagerungsprodukte von etwa 20 bis etwa 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines aliphatischen Alkohols mit im wesentlichen 8

bis 20 Kohlenstoffatomen, die seit langem bekannte Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln darstellen. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 20 bis 60 Mol und insbesondere von 25 bis 45 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie zum Beispiel Kokosfettalkohol oder Talgfettalkohol, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole, oder an sekundäre Alkohole mit 8 bis 18 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele für besonders bevorzugte Strukturbrecher aus der Gruppe der hochethoxylierten Alkohole sind Talgfettalkohol mit 30 EO und Talgfettalkohol mit 40 EO. Ebenso ist es bevorzugt, Mischungen einzusetzen, die hochethoxylierte Alkohole enthalten, beispielsweise Mischungen aus Talgfettalkohol mit 40 EO und Wasser oder aus Talgfettalkohol mit 40 EO und Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2 000.

Weitere geeignete Strukturbrecher sind ethoxylierte, vicinale innenständige Alkandiole oder 1,2-Alkandiole mit einer Kohlenstoffkette mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und 4 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Diol. Dabei ist es möglich, daß nur eine der beiden OH-Gruppen oder beide OH-Gruppen des Alkandiols ethoxyliert sind.

Weiterhin sind als Strukturbrecher modifizierte nichtionische Tenside mit einer endständigen Säuregruppe geeignet. Hierbei handelt es sich um nichtionische Tenside, insbesondere um Fettalkohole, bei denen eine OH-Gruppe in eine Gruppe mit einer Carboxylgruppe umgewandelt wurde. Zu den nichtionischen Tensiden mit endständiger Säuregruppe gehören somit Ester oder Teilester eines nichtionischen Tensids mit einer Polycarbonsäure oder einem Polycarbonsäureanhydrid. Beispiele für säureterminierte nichtionische Tenside sind die bekannten Polyethercarbonsäuren und Ester beziehungsweise Halbester von C₈-C₁₈-Alkoholen mit Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure oder Citronensäure.

Eine weitere Gruppe geeigneter Strukturbrecher besteht aus Alkylenglykolmonoalkylethern der allgemeinen Formel $RO(CH_2CH_2O)_nH$, in der R einen Rest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 1 bis 8 darstellen. Beispiele für diese Gruppe der Zusatzstoffe sind Ethylenglykolmonoether und Diethylenglykolmonobutylether.

Ebenso ist auch Wasser ein prinzipiell geeigneter Strukturbrecher. Der Einsatz von Wasser als Strukturbrecher ist jedoch weniger bevorzugt. So wird in den meisten Fällen angestrebt, den freien Wassergehalt in den Mitteln so gering wie möglich zu halten, um möglichst hohe Wirkstoffkonzentrationen in den Mitteln zu erreichen. Zu diesem Zweck werden häufig wasserfreie Inhaltsstoffe, beispielsweise wasserfreie Soda oder zumindest teilweise entwässerter Zeolith, eingesetzt, die im Stande sind, freies Wasser zu binden. Es ist daher offensichtlich, daß Wasser ein weniger geeigneter Strukturbrecher ist, da die Mittel während der Lagerung aufgrund der eintretenden inneren Trocknung des Mittels an Wasser verarmen, so daß der positive Effekt der verbesserten Lösegeschwindigkeit nach einer Lagerzeit bei der Anwendung nicht mehr oder nicht mehr im vollen Umfang zum Tragen kommt.

Erfindungsgemäß werden die flüssigen Niotenside, insbesondere die ethoxylierten Fettalkohole in inniger Vermischung mit dem Strukturbrecher eingesetzt. Diese innige Vermischung wird dadurch erreicht, daß man entweder eine homogene Lösung oder eine Dispersion aus den erfindungsgemäß eingesetzten flüssigen Niotensiden und den hydrophilen, wasserlöslichen beziehungsweise in Wasser dispergierbaren Strukturbrechern herstellt. Überraschenderweise bewirken die Zusatzstoffe bereits in sehr geringen Mengen, beispielsweise um 8 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus flüssigem Niotensid und Strukturbrecher, die gewünschte Verbesserung der Lösegeschwindigkeit der fertigen Wasch- und Reinigungsmittel, so daß sie vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher von 8 : 1 bis 1 : 1,5 eingesetzt werden.

Diese Lösungen oder Dispersionen aus flüssigem Niotensid und Strukturbrecher können in allen bekannten Verfahren, bei denen Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht, d.h. mit einem Schüttgewicht oberhalb 500 g/l, vorzugsweise oberhalb 600 g/l und insbesondere zwischen 700 und 1 000 g/l, hergestellt werden und die als nichtionische Tenside flüssige ethoxylierte Alkohole nach der erfindungsgemäßen Definition enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für derartige bekannte und bevorzugte Verfahren sind Granuliertverfahren, in denen entweder die Inhaltsstoffe eines Wasch- und Reinigungsmittels oder ein sprühgetrocknetes Wasch- und

Reinigungsmittel oder eine Mischung aus sprühgetrockneten und nicht sprühgetrockneten Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln in einem schnellaufenden Mischer kompaktiert und gleichzeitig in diesem Mischer oder im Anschluß daran in einer weiteren Vorrichtung, beispielsweise in einer Wirbelschicht, mit der erfindungsgemäßen Lösung beziehungsweise Dispersion beaufschlagt wird. Ebenso ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem sprühgetrocknete und/oder nicht sprühgetrocknete Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln zusammen mit der erfindungsgemäß eingesetzten Lösung oder Dispersion, die auf einen Träger, insbesondere auf einen zeolithhaltigen Träger, aufgebracht wurde, granuliert wird.

Insbesondere ist jedoch ein Verfahren bevorzugt, das ausführlich in der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 beschrieben wird. Dabei wird ein festes homogenes Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt. Der Strang wird direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten. Die Anwendung des hohen Arbeitsdrucks bewirkt die Plastifizierung des Vorgemisches bei der Granulatbildung und stellt die Schneidfähigkeit der frisch extrudierten Stränge sicher. Das Vorgemisch besteht wenigstens anteilsweise aus festen, vorzugsweise feinteiligen üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln, denen gegebenenfalls flüssige Bestandteile zugemischt sind. Die festen Inhaltsstoffe können durch Sprühtrocknung gewonnene Turmpulver, aber auch Agglomerate, die jeweils gewählten Mischungsbestandteile als reine Stoffe, die im feinteiligen Zustand miteinander vermischt werden, sowie Mischungen aus diesen sein. Im Anschluß daran werden gegebenenfalls die flüssigen Inhaltsstoffe zugegeben und dann das erfindungsgemäß ausgewählte Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingemischt. Als Plastifizier- und/oder Gleitmittel werden wässrige Lösungen von polymeren Polycarboxylaten sowie hochkonzentrierte Aniontensidpasten und nichtionische Tenside bevorzugt. Zur ausführlichen Beschreibung der geeigneten Inhaltsstoffe des Vorgemisches und der geeigneten Plastifizier- und/oder Gleitmittel wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 verwiesen.

Erfindungsgemäß können die Lösungen oder Dispersionen aus flüssigen Niotensiden und hydrophilen, wasserlöslichen beziehungsweise in Wasser dispergierbaren Strukturbrechern dabei entweder als flüssiger Bestandteil beziehungsweise als Plastifizier- und/oder Gleitmittel zu dem festen Vorgemisch zugegeben werden, oder sie sind ein Bestandteil einer festen Mischungskomponente des Vorgemisches, wobei diese feste Mischungskomponente aus einem Trägerbead besteht, das mit der Lösung oder der Dispersion beaufschlagt wurde. Die Zugabe der erfindungsgemäßen Lösung oder der Dispersion in flüssiger Form, das heißt nicht an ein Trägerbead gebunden, kann an jeder beliebigen Stelle des Verfahrens, zum Beispiel bei der Herstellung des Vorgemisches, aber auch bei der Verarbeitung des plastifizierten Vorgemisches, jedoch vor dem Durchtritt durch die Lochform (Lochdüsenplatte) erfolgen.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Lösungen beziehungsweise Dispersionen bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln durch Extrusion unter hohem Druck eingesetzt, wobei das Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher in den Lösungen oder Dispersionen 10 : 2 bis 1 : 1 und insbesondere 10 : 3 bis 10 : 8 beträgt.

Als Homogenisiervorrichtung können bevorzugt Knetter beliebiger Ausgestaltung, beispielsweise 2-Schnecken-Knetter gewählt werden. Der intensive Mischungsvorgang kann dabei bereits aus sich heraus zu einer gewünschten Temperatursteigerung führen. Dabei werden mäßig erhöhte Temperaturen von beispielsweise 60 bis 70 °C in der Regel nicht überschritten. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem 2-Schnecken-Knetter (Extruder) zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur temperiert, beispielsweise auf 40 bis 60 °C aufgeheizt sind. Unter der Schereinwirkung der Extruder-Schnecken wird das Vorgemisch bei Drucken von 25 bis 200 bar, vorzugsweise oberhalb 30 bar und insbesondere bei Drucken von 50 bis 180 bar verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser in der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden dabei auf die

gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten mit Durchmessern im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis des abgeschlagenen primären Granulats liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische, feuchte Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohgranulat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmige oder wenigstens annähernd kugelförmige Granulatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht oder erforderlich, können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten, beispielsweise in Rondiergeräten mit rotierender Bodenscheibe, erfolgen. Vorzugsweise werden die Granulate dann einem Trocknungsschritt, beispielsweise einem Wirbelschichttrockner, zugeführt. Überraschenderweise wurde nun festgestellt, daß extrudierte Granulate, welche Peroxyverbindungen als Bleichmittel, beispielsweise Perborat-Monohydrat, enthalten, bei Zulufttemperaturen zwischen 80 und 150 °C ohne Verlust an Aktivsauerstoff getrocknet werden können. Der Gehalt der getrockneten Granulate an freiem Wasser beträgt vorzugsweise bis etwa 3 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 bis 1 Gew.-%. Wahlweise ist es auch möglich, den Trocknungsschritt im direkten Anschluß an die Extrusion des Primärgranulats und damit zeitlich vor einer gewünschtenfalls vorgenommenen abschließenden Formgebung in einem Rondiergerät durchzuführen.

Zur Erreichung eines erhöhten Schüttgewichts ist es von Vorteil, die getrockneten Granulate gegebenenfalls noch einmal mit feinteiligen Trockenpulvern abzapudern. Beispiele für derartige Trockenpulver sind wieder Zeolith-NaA-Pulver, aber auch gefällte oder pyrogene Kieselsäure, wie sie beispielsweise als Aerosil (R) oder Sipernat (R) (Produkte der Firma Degussa) im Handel erhältlich sind. Bevorzugt sind hierbei auch hoch-

konzentrierte, mindestens 90 Gew.-%ige Fettalkoholsulfat-Pulver, die im wesentlichen, das heißt zu mindestens 90 % aus Teilchen mit einer Teilchengröße kleiner als 100 µm bestehen. Insbesondere sind Mischungen aus Zeolith und Fettalkoholsulfat-Pulver bevorzugt.

In einer weiteren Ausführungsform werden feste Wasch- und Reinigungsmittel beansprucht, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden. Diese Wasch- und Reinigungsmittel zeigen eine verbesserte Lösegeschwindigkeit bei Temperaturen zwischen 15 und 60 °C und insbesondere zwischen 20 und 45 °C. Insbesondere werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Waschmittel bevorzugt, die 20 bis 45 Gew.-% Tenside enthalten.

Als anionische Tenside eignen sich dabei beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate. Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate (C₉-C₁₅-Alkyl), Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- und innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigen Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Dialkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation beziehungsweise durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie insbesondere die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α-sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, insbesondere aus Fettalkoholen, zum Beispiel Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid sind geeignet. Ebenso eignen sich sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Ferner sind zum Beispiel Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren brauchbar. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100 % aus gesättigten C₁₂-C₁₈-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 % aus Ölsäureseifen zusammengesetzt sind.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen. Der Gehalt erfindungsgemäßer Waschmittel an anionischen Tensiden beziehungsweise an anionischen Tensidgemischen beträgt vorzugsweise 5 bis 40, insbesondere 8 bis 35 Gew.-%. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn der Gehalt der Mittel an Sulfonaten und/oder Sulfaten 10 bis 35 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%, und der Gehalt an Seife bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, beträgt.

Die Aniontenside können dabei in fester, beispielsweise in sprühgetrockneter oder granulierter Form, oder in flüssiger bis pastöser Form eingesetzt werden. So ist es bevorzugt, die als Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingesetzten Aniontenside in Form einer wäßrigen Tensidpaste in das Verfahren einzubringen.

Der Gehalt der Mittel an erfindungsgemäß als nichtionische Tenside eingesetzten ethoxylierten Alkoholen beträgt vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 10 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an den erfindungsgemäß eingesetzten Strukturbrechern ergibt sich daraus zwangsläufig. Vorzugsweise enthalten die Mittel bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, an Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 1 500.

Das Gewichtsverhältnis Aniontensid : nichtionischem Tensid beträgt vorzugsweise mindestens 1 : 1 und insbesondere 1 : 1 bis 6 : 1, beispielsweise 2 : 1 bis 6 : 1.

Zusätzlich können als nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel R-O-(G)_x, in der R einen primären geradkettigen oder in

2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 2 liegt und insbesondere deutlich kleiner als 1,4 ist, beispielsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, eingesetzt werden.

Als organische und anorganische Gerüstsubstanzen eignen sich schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende lösliche und/oder unlösliche Komponenten, die Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen. Geeignete und insbesondere ökologisch unbedenkliche Buildersubstanzen, wie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g (gemäß den Angaben in DE 24 12 837) aufweisen, finden eine bevorzugte Verwendung. Ihre mittlere Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 10 μm (Meßmethode: Coulter Counter, Volumenverteilung). Der Gehalt der Mittel an Zeolith beträgt im allgemeinen bis 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Substanz. Zeolith NaA fällt bei seiner Herstellung als wasserhaltiger Slurry (masterbatch) an, der nach heute üblichen Verfahren der Herstellung von Textilwaschmitteln einer Trocknung, insbesondere der Sprühtrocknung unterworfen wird. Dabei ist es möglich, den Zeolith oder wenigstens Zeolithanteile in Form des nicht getrockneten masterbatch oder eines nur anteilsweise getrockneten masterbatch einzusetzen.

Als weitere Builderbestandteile, die insbesondere zusammen mit den Zeolithen eingesetzt werden können, kommen (co-)polymere Polycarboxylate in Betracht, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1 000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, in denen der Anteil

der Säure mindestens 50 % beträgt. Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 4,144,226 und 4,146,495 beschrieben sind sowie polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und anschließende Disproportionierung mittels Alkalien erhalten werden und aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten beziehungsweise Acroleineinheiten aufgebaut sind. Die (co-)polymeren Polycarboxylate werden in fester Form oder in flüssiger Form, d.h. in Form einer wäßrigen Lösung, vorzugsweise in Form einer 30 bis 55 Gew.-%igen wäßrigen Lösung, in das Verfahren eingebracht. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-%.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure und Nitrilotriacetat (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Alkalisierungsmittel wie Bicarbonate, Carbonate oder Silikate; insbesondere werden Alkalicarbonat und Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 1 bis 1 : 4,0, eingesetzt. Die Alkalisierungsmittel werden vorzugsweise in fester Form in das Verfahren eingebracht. Es ist jedoch auch möglich, die Alkalisierungsmittel wenigstens anteilsweise in Form einer wäßrigen Lösung, z.B. in Form einer wäßrigen Alkalisilikatlösung oder einer Mischung aus festem Alkalicarbonat und einer Alkalisilikatlösung einzusetzen. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen zählen Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), Schauminhibitoren, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperborat-monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxaphthalate, Diperazelaensäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat eingesetzt wird.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl- beziehungsweise O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, wie N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivator liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Vorzugsweise werden Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, eingesetzt.

Das Schäumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern; eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze nichttensidartiger organischer Substanzen erreichen.

Ein verringertes Schäumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, zum Beispiel von Sulfaten und/oder Sulfonaten mit nichtionischen Tensiden und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt die schaumdämpfende Wirkung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäureesters an. Als schauminhibierende Seifen eignen sich daher solche Seifen natürlicher und synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Auch von C₁₂-C₂₀-Alkylaminen und C₂-C₆-Dicarbonsäuren abgeleitete Bisacylamide sind brauchbar. Mit Vorteil werden auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikon und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden oder werden dem Plastifizier- und/oder Gleitmittel zugemischt.

Die Waschmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-di-phenyls anwesend sein; zum Beispiel die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-styryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden einheitlich weiße Granulate erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen optischen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5, vorzugsweise um 0,1 bis 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen,

beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthält. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux (R) (Produktname der Ciba-Geigy).

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen beziehungsweise deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) in Betracht.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können einheitlich aus Extrudaten hergestellt werden, welche die obengenannten Inhaltsstoffe aufweisen. Die Mittel können jedoch auch aus einem Gemisch mehrerer verschiedener Granulate erhalten werden, von denen die erfindungsgemäßen Extrudate den Hauptbestandteil bilden. So können beispielsweise der Bleichaktivator, die Enzyme sowie Farb- und Duftstoffe nachträglich zu den Extrudaten zugemischt werden. Dabei ist es bevorzugt, den Bleichaktivator und die Enzyme jeweils in kompaktierter granularer Form, beispielsweise als jeweils separat hergestellte Extrudate, die mittels eines Kneters der oben beschriebenen Ausgestaltung oder über eine Pelletpresse erhalten werden, einzusetzen.

BeispieleBeispiel 1

In einem Chargenmischer (20 Liter), der mit einem Messerkopf-Zerkleinerer (Zerhacker) ausgerüstet war, wurde ein festes Vorgemisch aus 2 000 g C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonat-Natriumsalz-Pulver (90 Gew.-% Aktivsubstanz), 2 250 g C₁₂-C₁₈-Fettalkoholsulfat-Pulver (91 Gew.-% Aktivsubstanz), 200 g C₁₂-C₁₈-Natriumfettsäureseife, 3 700 g Wessalith P^(R) (Zeolith NaA; Handelsprodukt der Firma Degussa, Bundesrepublik Deutschland), 650 g wasserfreies Natriumcarbonat, 880 g Sokalan CP5^(R)-Pulver (Copolymer aus Acrylsäure und Maleinsäure, 95 Gew.-% Aktivsubstanz; Handelsprodukt der Firma BASF, Bundesrepublik Deutschland), 1 650 g eines Schauminhibitor-konzentrats, enthaltend 8 Gew.-% Silikonöl und 58 Gew.-% Natriumsulfat sowie 20 Gew.-% Wasserglas als anorganische Träger, sowie 2 100 g Natriumperborat-Monohydrat vorgelegt und bei laufenden Mischwerkzeugen mit einer Mischung aus 330 g C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 5 EO, 200 g Talgfettalkohol mit 5 EO und 250 g Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 versetzt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 780 g einer 35 Gew.-%igen wässrigen Natriumsilikatlösung (Na₂O : SiO₂ 1 : 3,0) und 165 g einer 30 Gew.-%igen wässrigen Lösung des 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure-tetranatriumsalzes. Die Mischung wurde 2 Minuten homogenisiert und im Anschluß daran einem 2-Schnecken-Extruder zugeführt, dessen Gehäuse einschließlich des Extruder-Granulierkopfes auf 45 °C temperiert war. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wurde das Vorgemisch plastifiziert und anschließend bei einem Druck von 120 bar durch die Extruderkopf-Lochdüsenplatte zu feinen Strängen mit einem Durchmesser von 1,2 mm extrudiert, die nach dem Düsenaustritt mittels eines Abschlagmessers zu angenähert kugelförmigen Granulaten zerkleinert wurden (Länge/Durchmesser-Verhältnis etwa 1, Heißabschlag). Das anfallende warme Granulat wurde 1 Minute in einem marktgängigen Rondiergerät vom Typ Marumerizer verrundet und anschließend bei einer Zulufttemperatur von 120 °C in einem Wirbelschichttrockner getrocknet. Das staubarme Produkt wurde durch ein Sieb mit der Maschenweite 1,6 mm abgesiebt. Der Anteil oberhalb 1,6 mm lag unter 3 %. Das erhaltene Granulat besaß ein Schüttgewicht von 820 g/l.

Die Lösegeschwindigkeit der Granulate wurde nach der Methode der Leitfähigkeitsmessung bestimmt:

In ein 1 Liter-Glasgefäß wurden 500 g demineralisiertes Wasser (20 °C) eingefüllt, der Propellerrührer mit einer Drehzahl von 900 Umdrehungen pro Minute eingeschaltet und die Leitfähigkeitsmeßzelle eingetaucht. Danach wurden 5 g des Waschmittelgranulats zugegeben. Die Änderung der Leitfähigkeit wurde über einen Schreiber festgehalten. Die Messung erfolgte solange, bis kein Anstieg der Leitfähigkeit mehr feststellbar war. Die Zeit bis zum Erreichen der Leitfähigkeitskonstanz ist die Lösezeit des gesamten Granulats (100 %). Die Lösezeit bei 90%iger Auflösung wurde rechnerisch ermittelt.

Die Lösezeit des erfindungsgemäßen Granulats betrug bei 20 °C und 90%iger Auflösung 2,20 Minuten.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde ein Vorgemisch derselben Zusammensetzung wie im erfindungsgemäßen Beispiel hergestellt, wobei jedoch die ethoxylierten Alkohole und das Polyethylenglykol nicht in einer Mischung, sondern separat nacheinander zugegeben wurden.

Das Vorgemisch wurde wie im erfindungsgemäßen Beispiel extrudiert, geschnitten, verrundet, getrocknet und gesiebt. Das Schüttgewicht der Granulate V1 betrug etwa 820 g/l.

Die Lösezeit der Granulate V1 bei 20 °C und 90%iger Auflösung betrug 3,77 Minuten.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde wie im erfindungsgemäßen Beispiel ein Vorgemisch hergestellt, das die gleichen Bestandteile in denselben Mengen wie im erfindungsgemäßen Beispiel enthielt, mit der Ausnahme, daß auf den Zusatzstoff Polyethylenglykol verzichtet wurde. Das Vorgemisch wurde wie im erfindungsgemäßen

Beispiel extrudiert, geschnitten, verrundet, getrocknet und gesiebt. Das Schüttgewicht der Granulate V2 betrug etwa 820 g/l.

Die Lösezeit der Granulate V2 betrug bei 20 °C und 90%iger Auflösung 3,85 Minuten.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht durch Zusammenfügen fester und flüssiger Waschmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung und gewünschtenfalls Trocknung, wobei man als feste Bestandteile Aniontenside, Buildersubstanzen und Alkalisierungsmittel und als flüssige Bestandteile Niotenside einsetzt, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Verbesserung des Auflösungsverhaltens und zur Erleichterung der Einarbeitung die flüssigen Niotenside in inniger Vermischung mit einem Strukturbrecher in einem Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher 10 : 1 bis 1 : 2 einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Strukturbrecher Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, Sulfate und/oder Disulfate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, Sulfosuccinate und/oder Disulfosuccinate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol oder Mischungen aus diesen eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Strukturbrecher ethoxylierte C₈-C₁₈-Fettalkohole mit 20 bis 45 EO, vorzugsweise Talgfettalkohole mit 30 und 40 EO eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als flüssige nichtionische Tenside ethoxylierte aliphatische Alkohole mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 1 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis flüssiges Niotensid : Strukturbrecher 8 : 1 bis 1 : 1,5 beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine innige Vermischung aus ethoxyliertem Alkohol und Strukturbrecher in einem

Gewichtsverhältnis ethoxylierter Alkohol : Strukturbrecher von 10 : 2 bis 1 : 1, vorzugsweise 10 : 3 bis 10 : 8 einsetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aniontenside in fester oder flüssiger bis pastöser Form einsetzt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Tenside in Mengen von 20 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 35 Gew.-% Aniontenside und 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% Niotenside, jeweils bezogen auf das Mittel, einsetzt, wobei das Gewichtsverhältnis Aniontensid : Niotensid vorzugsweise mindestens 1 : 1 und insbesondere 1 : 1 bis 6 : 1 beträgt.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, an Seife einsetzt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Bestandteile ein optischer Aufheller und ein blauer Farbstoff eingesetzt werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere feste Bestandteile Bleichmittel, vorzugsweise Perborat-monohydrat in Mengen von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, einsetzt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere Bestandteile (co-)polymere Polycarboxylate in fester oder flüssiger Form einsetzt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet,

daß man das Zusammenfügen und Formgeben nach einem Verfahren durchführt, bei dem ein festes homogenes Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt und der Strang direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichaktivator, die Enzyme sowie Farb- und Duftstoffe nachträglich zu den Extrudaten zugemischt werden.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichaktivator und die Enzyme in kompaktierter Form als jeweils separat hergestellte Extrudate, die mittels eines Kneters oder über eine Pelletpresse erhalten werden, eingesetzt werden.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das Zusammenfügen und Formgeben nach einem Verfahren durchführt, bei dem entweder die Inhaltsstoffe eines Wasch- und Reinigungsmittels oder ein sprühgetrocknetes Wasch- und Reinigungsmittel oder eine Mischung aus sprühgetrockneten und nicht sprühgetrockneten Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln in einem schnelllaufenden Mischer kompaktiert und gleichzeitig in diesem Mischer oder im Anschluß daran in einer weiteren Vorrichtung mit der innigen Vermischung aus flüssigem Niotensid und Strukturbrecher beaufschlagt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das Zusammenfügen und Formgeben nach einem Verfahren durchführt, bei dem sprühgetrocknete und/oder nicht sprühgetrocknete Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln zusammen mit der Lösung oder Dispersion aus flüssigem Niotensid und Strukturbrecher, die auf einen Träger, vorzugsweise auf einen zeolithhaltigen Träger, aufgebracht wurde, granuliert werden.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet,

daß man ein Schüttgewicht der Wasch- und Reinigungsmittel zwischen 600 und 1000 g/l einstellt.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 5: C11D 17/06; C11D 11/00; C11D 1/83

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. 5: C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO, A, 9 102 047 (HENKEL) 21 February 1991 cited in the application see the whole document	1-19
A	EP, A, 0 337 330 (HENKEL) 18 October 1989 see page 3, line 3 - page 5, line 16 claim 1; example	1,4,7-9, 11-13, 17-19
A	EP, A, 0 208 534 (PROCTER & GAMBLE) 14 January 1987 cited in the application see page 3, line 15 - page 4, line 13; claims 1,3,7	1,2,4,9, 13,17

-/--

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 JANUARY 1993 (05.01.93)

Date of mailing of the international search report

11 JANUARY 1993 (11.01.93)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/01616

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 402 112 (PROCTER & GAMBLE) 12 December 1990-see claim 1 -----	1,2,4, 7-9
A	US, A, 3 849 327 (W.A. DISALVO ET AL.) 19 November 1974 see column 9, line 58 - column 10, line 5; example 5 -----	1,9,10, 17,19

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9201616
SA 62295**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 05/01/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO-A-9102047	21-02-91	DE-A-	3926253	14-02-91
		DE-A-	4010533	10-10-91
		EP-A-	0486592	27-05-92
		WO-A-	9115567	17-10-91

EP-A-0337330	18-10-89	DE-A-	3812530	26-10-89
		JP-A-	1311200	15-12-89
		US-A-	5149455	22-09-92

EP-A-0208534	14-01-87	CA-A-	1293421	24-12-91

EP-A-0402112	12-12-90	AU-A-	5696590	13-12-90
		CA-A-	2017922	09-12-90
		CN-A-	1048408	09-01-91
		JP-A-	3072600	27-03-91
		US-A-	5152932	06-10-92

US-A-3849327	19-11-74	US-A-	4006110	01-02-77

EPO FORM P0679

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C11D

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹

Art. ⁶	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	WO,A,9 102 047 (HENKEL) 21. Februar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-19
A	EP,A,0 337 330 (HENKEL) 18. Oktober 1989 siehe Seite 3, Zeile 3 - Seite 5, Zeile 16; Anspruch 1; Beispiele ---	1,4,7-9, 11-13, 17-19
A	EP,A,0 208 534 (PROCTER & GAMBLE) 14. Januar 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 15 - Seite 4, Zeile 13; Ansprüche 1,3,7 ---	1,2,4,9, 13,17
	-/--	

⁶ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 05. JANUAR 1993	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 11. 01. 93
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten GRITTERN A.G.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 402 112 (PROCTER & GAMBLE) 12. Dezember 1990 siehe Anspruch 1 ----	1,2,4, 7-9
A	US,A,3 849 327 (W.A. DISALVO ET AL.) 19. November 1974	1,9,10, 17,19
	siehe Spalte 9, Zeile 58 - Spalte 10, Zeile 5; Beispiel 5 -----	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9201616
SA 62295

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05/01/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO-A-9102047	21-02-91	DE-A-	3926253	14-02-91
		DE-A-	4010533	10-10-91
		EP-A-	0486592	27-05-92
		WO-A-	9115567	17-10-91

EP-A-0337330	18-10-89	DE-A-	3812530	26-10-89
		JP-A-	1311200	15-12-89
		US-A-	5149455	22-09-92

EP-A-0208534	14-01-87	CA-A-	1293421	24-12-91

EP-A-0402112	12-12-90	AU-A-	5696590	13-12-90
		CA-A-	2017922	09-12-90
		CN-A-	1048408	09-01-91
		JP-A-	3072600	27-03-91
		US-A-	5152932	06-10-92

US-A-3849327	19-11-74	US-A-	4006110	01-02-77

EPO FORM P0073

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

D9619

A PROCESS FOR THE PRODUCTION OF DETERGENTS OF HIGH
BULK DENSITY WITH AN IMPROVED DISSOLVING RATE

Background of the Invention
Field

This invention relates to a process for the production of solid detergents and to the detergents obtained by this process which are distinguished by an improved dissolving rate, particularly at low temperatures.

5 On account of their compact form and their resulting relatively small surface, solid detergents of high bulk density, i.e. detergents having a bulk density above 500 g/l, often have a slower dissolving rate, particularly at low temperatures around 15 to 60°C, than detergents of
10 comparable composition, but with a bulk density of, for example, only 300 g/l.

It is also known that some surfactants form a gel phase on dissolution in water or on dilution of their solutions.

Discussion of Related Art
15 It is known from European patent application EP 7049 that the viscosity of ethoxylated fatty alcohols which form gels on dilution with water can be reduced by the addition of ethoxylated alkanediols.

20 EP 208 534 describes spray-dried granules having improved dissolving behavior which is attributable to the fact that the aqueous suspension which is spray-dried contains polyacrylate and, more particularly, a mixture of polyacrylate, polyethylene glycol and nonionic surfactant.

25 International patent application WO 91/02047 describes a process for the production of compacted granules used in detergents. In this process, a homogeneous compound is extruded in strand form under high pressures of 25 to 200 bar after the addition of a plasticizer
30 and/or lubricant. According to this patent application, surfactants may be used as the plasticizer and/or lubri-

cant. The plasticizers and/or lubricants used may contain limited quantities of auxiliary liquids, including relatively high-boiling, optionally polyethoxylated alcohols, polyalkoxylates which flow at room temperature or moderately elevated temperatures and the like. However, it was not realized that the dissolving behavior of the compacted granules could be positively influenced by the use of auxiliary liquids in certain quantities.

Whereas the reduced dissolving rate of the detergents is not such a problem where the detergents are used in machines, the detergents in question are generally not accepted by consumers for manual use, for example in hand basins.

Accordingly, the problem addressed by the present invention was to provide a solid detergent of high bulk density which would contain typical ingredients, including ethoxylated alcohols as nonionic surfactants, and which would have an improved dissolving rate at temperatures between 15 and 60°C.

Description of the Invention
It has now surprisingly been found that the dissolving rate of solid, high bulk density detergents of typical composition can be improved if the liquid ethoxylated alcohols used as nonionic surfactants are introduced in a certain form into the process used for the production of the detergents.

Accordingly, the present invention relates to a process for the production of solid detergents of high bulk density by combining solid and liquid detergent raw materials with simultaneous or subsequent shaping and optionally drying, anionic surfactants, builders and alkalizing agents being used as solid constituents and nonionic surfactants being used as liquid constituents, characterized in that, to improve dissolving behavior and to facilitate incorporation, the liquid nonionic surfactants are used in intimate admixture with a structure

breaker in a ratio by weight of liquid nonionic surfac-
tant to structure breaker of 10:1 to 1:2.

The liquid nonionic surfactants are preferably derived from ethoxylated fatty alcohols containing 8 to
5 20 carbon atoms and, on average, 1 to 15 moles of ethylene oxide per mole of alcohol and, more particularly, from primary alcohols preferably containing 9 to 18 carbon atoms and, on average, 1 to 12 moles of ethylene oxide per mole of alcohol, in which the alcohol radical
10 may be linear or 2-methyl-branched or may contain linear and methyl-branched radicals in admixture in just the same way as they are normally present in oxoalcohol radicals. However, linear residues of alcohols of native origin containing 12 to 18 carbon atoms, for example from
15 coconut oil fatty alcohol, tallow fatty alcohol or oleyl alcohol, are particularly preferred. The degrees of ethoxylation mentioned are statistical mean values which may be a whole number or a broken number for a particular product. Preferred alcohol ethoxylates have a narrow-range homolog distribution (narrow range ethoxylates, NRE). Alcohol ethoxylates containing an average of 2 to 8 ethylene oxide groups are particularly preferred. Preferred ethoxylated alcohols include, for example, C₉₋₁₁ alcohol · 7 EO, C₁₃₋₁₅ oxoalcohol · 3 EO, 5 EO or 7 EO and,
20 more particularly, C₁₂₋₁₄ alcohols · 3 EO or 4 EO, C₁₂₋₁₈ alcohols · 3 EO, 5 EO or 7 EO and mixtures thereof, such as mixtures of C₁₂₋₁₄ alcohol · 3 EO and C₁₂₋₁₈ alcohol · 5 EO.

✓ Suitable structure breakers are any of a number of
30 both solid and liquid substances which are hydrophilic, soluble in water or dispersible in water. Suitable structure breakers are, for example, lower polyalkylene glycols which are derived from linear or branched glycols containing 2 to 6 carbon atoms, preferably polyethylene glycol or polypropylene glycol, and which have a relative
35

molecular weight of 200 to 12,000. Polyethylene glycols having a relative molecular weight of 200 to 4,000 are particularly preferred, liquid polyethylene glycols with a relative molecular weight of up to 2,000 and, in particular, between 200 and 600 showing particularly advantageous properties.

✓ The sulfates and, in particular, disulfates of lower polyalkylene glycol ethers, more particularly polyethylene glycol and 1,2-polypropylene glycol, are also suitable. Of these, the sulfates and/or disulfates derived from polyethylene glycols and polypropylene glycols with a relative molecular weight of 600 to 6,000 and, more particularly, 1,000 to 4,000 are particularly suitable. The disulfates generally emanate from polyglycol ethers which can be formed in the alkoxylation of alcoholic components through the presence of small traces of water.

✓ Another group of suitable structure breakers consists of the water-soluble salts of monosuccinates and/or disulfosuccinates of lower polyalkylene glycol ethers. The corresponding polyethylene glycol ether and polypropylene glycol ether compounds are of particular significance in this regard, sulfosuccinates and disulfosuccinates of polyglycol ethers with a relative molecular weight of 600 to 6,000 and, more particularly, 1,000 to 4,000 being particularly preferred.

✓ Any salts, but preferably alkali metal salts, especially sodium and potassium salts, and also ammonium salts and/or salts of organic amines, for example triethanolamine, are suitable for the use of the anionically modified polyalkylene glycol ethers as structure breakers. The most important salts for practical application are the sodium and potassium salts of the sulfates, disulfates, sulfosuccinates and disulfosuccinates of polyethylene glycol and polypropylene glycol.

In a preferred embodiment, mixtures of the polyalkylene glycol ethers and their anionically modified derivatives in any ratio are also used. A mixture of polyalkylene glycol ether and the sulfosuccinates and/or disulfosuccinates of the polyalkylene glycol ethers is particularly preferred. However, a mixture of polyalkylene glycol ethers and the corresponding sulfates and/or disulfates and a mixture of polyalkylene glycol ethers and the corresponding sulfates and/or disulfates and the corresponding sulfosuccinates and/or sulfodisuccinates is also suitable.

Other structure breakers suitable and preferably used for the purposes of the invention are the adducts of about 20 to about 80 moles of ethylene oxide per mole of an aliphatic alcohol essentially containing 8 to 20 carbon atoms which are long-established ingredients of detergents. Of particular importance are the adducts of 20 to 60 moles and, more particularly, 25 to 45 moles of ethylene oxide with primary alcohols, such as for example coconut oil fatty alcohol or tallow fatty alcohol, with oleyl alcohol, with oxoalcohols or with secondary alcohols containing 8 to 18 and preferably 12 to 18 carbon atoms. Examples of particularly preferred structure breakers from the group of highly ethoxylated alcohols are tallow fatty alcohol · 30 EO and tallow fatty alcohol · 40 EO. Mixtures containing highly ethoxylated alcohols, for example mixtures of tallow fatty alcohol · 40 EO and water or mixtures of tallow fatty alcohol · 40 EO and polyethylene glycol with a relative molecular weight of 200 to 2,000, are also preferably used.

Other suitable structure breakers are ethoxylated, vicinal internal alkanediols or alkane-1,2-diols with a carbon chain of 8 to 18 carbon atoms and 4 to 15 moles of ethylene oxide per mole of diol. Only one of the two OH groups or both OH groups of the alkanediol may be ethoxy-

lated.

Modified nonionic surfactants containing a terminal acid group are also suitable structure breakers. The nonionic surfactants in question are nonionic surfactants, particularly fatty alcohols, where one OH group has been converted into a group containing a carboxyl group. Accordingly, the nonionic surfactants terminated by an acid group include esters or partial esters of a nonionic surfactant with a polycarboxylic acid or a polycarboxylic anhydride. Examples of acid-terminated nonionic surfactants are the known polyether carboxylic acids and esters or semiesters of C_{8-18} alcohols with succinic anhydride, maleic anhydride, maleic acid or citric acid.

Another group of suitable structure breakers consists of alkylene glycol monoalkyl ethers corresponding to the general formula $RO(CH_2CH_2O)_nH$, in which R is a C_{2-8} radical and n is a number of 1 to 8. Examples of this group of additives are ethylene glycol monoethyl ether and diethylene glycol monobutyl ether.

In principle, water is also a suitable structure breaker. However, it is less preferred to use water as a structure breaker because, in most cases, it is desirable to keep the free water content of the detergents as low as possible to allow high concentrations of active substances to be established in the detergents. Water-free ingredients, for example anhydrous soda or zeolite at least partly freed from water, which are capable of binding free water are often used for this purpose. Accordingly, it is clear that water is a less suitable structure breaker because, in storage, the detergents lose water under the effect of the internal drying which the detergent undergoes, so that the positive effect of the improved dissolving rate is no longer developed fully, if at all, in use after a period of storage.

According to the invention, the liquid nonionic surfactants, more particularly the ethoxylated fatty alcohols, are used in the form of an intimate mixture with the structure breaker. This intimate mixture is
5 obtained by preparing either a homogeneous solution or a dispersion of the liquid nonionic surfactants used in accordance with the invention and the hydrophilic water-soluble or water-dispersible structure breakers. Even in very small quantities, for example around 8% by weight,
10 based on the sum of liquid nonionic surfactant and structure breaker, the additives surprisingly produce the desired improvement in the dissolving rate of the final detergents so that they are preferably used in a ratio by weight of liquid nonionic surfactant to structure breaker
15 of 8:1 to 1:1.5.

NA

X

These solutions or dispersions of liquid nonionic surfactant and structure breaker may be used in any known processes where detergents of high bulk density, i.e. detergents with a bulk density above 500 g/l, preferably
20 above 600 g/l and more preferably between 700 and 1,000 g/l, containing liquid ethoxylated alcohols corresponding to the definition according to the invention as nonionic surfactants are produced. Examples of such known and preferred processes are granulation processes, in which
25 either the ingredients of a detergent or a spray-dried detergent or a mixture of spray-dried and non-spray-dried ingredients of detergents are compacted in a high-speed mixer and, at the same time, are treated with the solution or dispersion according to the invention in this
30 mixer or thereafter in another arrangement, for example in a fluidized bed. Another preferred process is one in which spray-dried and/or non-spray-dried ingredients of detergents are granulated together with the solution or dispersion used in accordance with the invention applied
35 to a support, more particularly to a zeolite-containing

⊗

support.

X | However, the process described in detail in International patent application WO 91/02047 is particularly preferred. In this process, a solid homogeneous compound (premix) to which a plasticizer and/or lubricant has been added is extruded in strand form through dies in the form of perforated plates with bore diameters corresponding to the intended size of the granules under high pressures in the range from 25 to 200 bar. Immediately after leaving the extrusion die, the strand is cut to the intended size of the granules by means of a cutting unit. The application of the high working pressure plasticizes the compound during the granulation process and ensures the cuttability of the freshly extruded strands. The compound consists at least partly of solid, preferably fine-particle typical ingredients of detergents to which liquid components may optionally have been added. The solid ingredients may be tower powders obtained by spray drying and also agglomerates, the particular mixture components selected as pure substances which are mixed together in fine-particle form and also mixtures thereof. The liquid ingredients are then optionally added, after which the plasticizer and/or lubricant selected in accordance with the invention is incorporated. Preferred plasticizers and/or lubricants are aqueous solutions of polymeric polycarboxylates and highly concentrated anionic surfactant pastes and nonionic surfactants. A detailed description of suitable ingredients of the compound and suitable plasticizers and/or lubricants can be found in the disclosure of International patent application WO 91/02047.

NA | According to the invention, the solutions or dispersions of liquid nonionic surfactants and hydrophilic, water-soluble or water-dispersible structure breakers may either be added to the solid compound as a liquid com-

ponent or as a plasticizer and/or lubricant or may be a constituent of a solid mixture component of the compound, the solid mixture component consisting of carrier beads impregnated with the solution or dispersion. The solution or dispersion according to the invention may be added in liquid form, i.e. not bound to carrier beads, at any stage of the process, for example during production of the compound and also during processing of the plasticized compound, but before passage through the extrusion die (perforated plate).

The solutions or dispersions according to the invention are preferably used in the production of detergents by extrusion under high pressure, the ratio by weight of liquid nonionic surfactant to structure breaker in the solutions or dispersions being from 10:2 to 1:1 and more particularly from 10:3 to 10:8.

Kneaders of any construction, for example twin-screw kneaders, may be used as the homogenizing unit. The intensive mixing process can itself lead to a desired increase in temperature. Moderately elevated temperatures, for example of 60 to 70°C, are generally not exceeded in the intensive mixing process. In one preferred embodiment, the compound is preferably delivered continuously to a twin-screw kneader (extruder), of which the housing and extruder/granulation head are kept at the predetermined extrusion temperature, for example by heating at 40 to 60°C. Under the shearing effect of the extruder screws, the compound is compacted, plasticized and extruded in strand form through the perforated plate in the extruder head under pressures of 25 to 200 bar, preferably above 30 bar and more preferably in the range from 50 to 180 bar and, finally, the extruded strand is size-reduced, preferably to spherical or cylindrical granules, by means of a rotating cutting blade. The bore diameter in the extrusion die (perforated plate) and the

length to which the extruded strands are cut are adapted to the intended size of the granules. This embodiment provides for the production of granules of substantially uniform particle size which can be determined in advance, the absolute particle sizes being adaptable to the particular application envisaged. In general, particle diameters of up to at most 0.8 cm are preferred. Important embodiments are characterized by the production of uniform granules with diameters in the millimeter range, for example in the range from 0.5 to 5 mm and more particularly in the range from about 0.8 to 3 mm. In one important embodiment, the length-to-diameter ratio of the primary granules formed by cutting is in the range from about 1:1 to about 3:1. In another preferred embodiment, the moist, still plastic primary granules are subjected to another shaping process step in which any corners present on the granules are rounded off so that spherical or at least substantially spherical granules are ultimately obtained. If desired or necessary, small quantities of drying powder, for example zeolite powder, such as zeolite NaA powder, may be used at this stage. This shaping step may be carried out in commercial spheronizing units, for example in spheronizing units with a rotating bottom disk. The granules are then preferably dried, for example in a fluidized bed dryer. It has surprisingly been found that extruded granules containing peroxy compounds as bleaching agent, for example perborate monohydrate, can be dried at inflowing air temperatures of 80 to 150°C without any loss of active oxygen. The content of free water in the dried granules is preferably up to about 3% by weight and more preferably in the range from 0.1 to 1% by weight. If desired, the drying step may even be carried out immediately after extrusion of the primary granules and, hence, before any optional final shaping step in a spheronizer.

To obtain a high bulk density, it is of advantage optionally to dust the dried granules once more with fine-particle drying powders. Examples of such drying powders are, again, zeolite NaA powder and also precipitated or pyrogenic silica, for example of the type commercially available as Aerosil® or Sipernat® (both products of Degussa AG). In this case, too, it is preferred to use highly concentrated at least 90% by weight fatty alcohol sulfate powders, most of which, i.e. at least 90% of which, consist of particles smaller than 100 μm in size. Mixtures of zeolite and fatty alcohol sulfate powder are particularly preferred.

In another important embodiment, the invention relates to solid detergents produced by the process according to the invention. These detergents have an improved dissolving rate at temperatures of 15 to 60°C and in particular at temperatures of 20 to 45°C. Detergents produced by the process according to the invention which contain 20 to 45% by weight of surfactants are particularly preferred.

Suitable anionic surfactants are, for example, those of the sulfonate and sulfate type. Suitable surfactants of the sulfonate type are alkyl benzenesulfonates ($\text{C}_9\text{-15}$ alkyl), olefin sulfonates, i.e. mixtures of alkene and hydroxyalkane sulfonates and also disulfonates, for example of the type obtained from C_{12-18} monoolefins with a terminal and internal double bond by sulfonation with gaseous sulfur trioxide and subsequent alkaline or acidic hydrolysis of the sulfonation products. Other suitable surfactants of the sulfonate type are dialkane sulfonates obtainable from C_{12-18} alkanes by sulfochlorination or sulfoxidation and subsequent hydrolysis or neutralization or by addition of bisulfite onto olefins and, in particular, the esters of α -sulfofatty acids (ester sulfonates), for example the α -sulfonated methyl esters of hydrogen-

ated coconut oil, palm kernel oil and tallow fatty acids.

Suitable surfactants of the sulfate type are the sulfuric acid monoesters of primary alcohols of natural and synthetic origin, more particularly of fatty alcohols, for example coconut oil fatty alcohols, tallow fatty alcohols, oleyl alcohol, lauryl alcohol, myristyl alcohol, cetyl alcohol or stearyl alcohol, or the C₁₀₋₂₀ oxoalcohols, and those of secondary alcohols having the same chain length. Sulfuric acid monoesters of the alcohols ethoxylated with 1 to 6 moles of ethylene oxide, such as 2-methyl-branched C₉₋₁₁ alcohols containing on average 3.5 moles of ethylene oxide, are also suitable, as are sulfated fatty acid monoglycerides.

Soaps of natural or synthetic, preferably saturated fatty acids, for example, are also suitable. Soap mixtures derived from natural fatty acids, for example from coconut oil, palm kernel oil or tallow fatty acids, are particularly suitable. Mixtures of which 50 to 100% consist of saturated C₁₂₋₁₈ fatty acid soaps and 0 to 50% of oleic acid soaps are preferred.

The anionic surfactants may be present in the form of their sodium, potassium and ammonium salts and also as soluble salts of organic bases, such as mono-, di- or triethanolamine. The content of anionic surfactants or anionic surfactant mixtures in the detergents according to the invention is preferably 5 to 40% by weight and more preferably 8 to 35% by weight. In one particularly advantageous embodiment, the detergents contain 10 to 35% by weight and more particularly 15 to 30% by weight of sulfonates and/or sulfates and up to 8% by weight and more particularly 0.5 to 5% by weight of soap.

The anionic surfactants may be used in solid form, for example in spray-dried or granulated form, or in liquid to paste-like form. Thus, the anionic surfactants used as plasticizer and/or lubricant may be introduced

into the process in the form of a water-based surfactant paste.

5 The content of ethoxylated alcohols used as nonionic surfactants in accordance with the invention in the detergents is preferably 1 to 15% by weight and more preferably 2 to 10% by weight. The content of structure
10 breakers used in accordance with the invention follows automatically from this nonionic surfactant content. The detergents preferably contain up to 5% by weight and more particularly from 1 to 3% by weight of polyethylene glycol having a relative molecular weight of 200 to 1,500.

15 The ratio by weight of anionic surfactant to non-ionic surfactant is preferably at least 1:1 and more preferably 1:1 to 6:1, for example 2:1 to 6:1.

Alkyl glycosides corresponding to the general formula $R-O-(G)_x$, where R is a primary linear or 2-methyl-branched aliphatic radical containing 8 to 22 and preferably 12 to 18 carbon atoms, G is a glucose unit contain-
20 ing 5 or 6 carbon atoms and the degree of oligomerization x is between 1 and 10 and preferably between 1 and 2 and, more preferably, well below 1.4, may also be used as nonionic surfactants, for example in quantities of 1 to 10% by weight.

25 Suitable organic and inorganic builders are soluble and/or insoluble components showing a mildly acidic, neutral or alkaline reaction which are capable of precipitating or complexing calcium ions. Suitable and, in particular, ecologically safe builders, such as finely
30 crystalline synthetic water-containing zeolites of the NaA type, which have a calcium binding capacity of 100 to 200 mg CaO/g (as measured in accordance with DE 24 12 837), are preferably used. Their average particle size is typically in the range from 1 to 10 μm (as measured
35 with a Coulter Counter, volume distribution). The

zeolite content of the detergents is generally up to 50% by weight, preferably at least 10% by weight and, more particularly, from 20 to 40% by weight, based on anhydrous substance. Zeolite NaA accumulates during its
5 production as a water-containing slurry (master batch) which is subjected to drying, more particularly spray drying, by any of the methods typically used in the production of modern laundry detergents. The zeolite or at least parts of the zeolite may be used in the form of
10 the non-dried master batch or an only partly dried master batch.

Other builder components which, in particular, may be used together with the zeolites include (co)polymeric polycarboxylates, such as polyacrylates, polymethacrylates and in particular copolymers of acrylic acid with
15 maleic acid, preferably those of 50 to 10% of maleic acid. The relative molecular weight of the homopolymers is generally in the range from 1,000 to 100,000 while the relative molecular weight of the homopolymers is generally in the range from 2,000 to 200,000 and preferably in
20 the range from 50,000 to 120,000, based on free acid. A particularly preferred acrylic acid/maleic acid copolymer has a relative molecular weight of 50,000 to 100,000. Suitable, but less preferred compounds of this class are
25 copolymers of acrylic acid or methacrylic acid with vinyl ethers, such as vinyl methyl ethers, in which the percentage content of the acid is at least 50%. Other suitable builder components are polyacetal carboxylic acids, for example of the type described in US-PSS 4,144,226 and
30 4,146,495, and polymeric acids which are obtained by polymerization of acrolein and subsequent disproportionation with alkalis and which are made up of acrylic acid units and vinyl alcohol units or acrolein units. The (co)polymeric polycarboxylates are introduced into the
35 process in solid form or in liquid form, i.e. in the form

of an aqueous solution and preferably in the form of a 30 to 55% by weight aqueous solution. The content of (co)-polymeric polycarboxylates in the detergents is preferably up to 10% by weight and more preferably from 2 to 8% by weight.

Suitable organic builders are, for example, polycarboxylic acids which are preferably used in the form of their sodium salts, such as citric acid and nitrilotriacetate (NTA), providing there are no ecological objections to their use.

Other suitable ingredients of the detergents are water-soluble inorganic alkalizing agents, such as bicarbonates, carbonates or silicates. More particularly, alkali metal carbonate and alkali metal silicate, above all sodium silicate with a molar ratio of Na_2O to SiO_2 of 1:1 to 1:4.0, are used as alkalizing agents. The alkalizing agents are preferably introduced into the process in solid form. However, the alkalizing agents may also be used at least partly in the form of an aqueous solution, for example in the form of an aqueous alkali metal silicate solution or a mixture of solid alkali metal carbonate and an alkali metal silicate solution. The content of sodium carbonate in the detergents is preferably up to 20% by weight and advantageously from 5 to 15% by weight. The sodium silicate content of the detergents is generally up to 10% by weight and preferably from 2 to 8% by weight.

Other ingredients of the detergents include redeposition inhibitors (soil suspending agents), foam inhibitors, bleaches and bleach activators, optical brighteners, enzymes, fabric softeners, dyes, fragrances and neutral salts.

Among the compounds yielding H_2O_2 in water which are used as bleaches, sodium perborate tetrahydrate and sodium perborate monohydrate are particularly important.

Other useful bleaches are, for example, peroxy carbonate, peroxy pyrophosphates, citrate perhydrates and H_2O_2 -yielding peracid salts or peracids, such as perbenzoates, peroxophthalates, diperazelaic acid or diperdodecanedioic acid. The content of bleaches in the detergents is preferably from 5 to 25% by weight and more preferably from 10 to 20% by weight, perborate monohydrate advantageously being used.

To obtain an improved bleaching effect where washing is carried out at temperatures of 60°C and lower, bleach activators may be incorporated in the detergents. Examples of suitable bleach activators are N-acyl or O-acyl compounds which form organic peracids with H_2O_2 , preferably N,N'-tetraacylated diamines, such as N,N,N',N'-tetraacetyl ethylenediamine, also carboxylic anhydrides and esters of polyols, such as glucose pentaacetate. The content of bleach activator in the bleach-containing detergents is in the usual range, preferably from 1 to 10% by weight and more preferably from 3 to 8% by weight.

The function of redeposition inhibitors is to keep the soil detached from the fibers suspended in the wash liquor and thus to prevent redeposition. Suitable soil suspending agents are generally organic water-soluble colloids, such as for example the water-soluble salts of polymeric carboxylic acids, glue, gelatine, salts of ether carboxylic acids or ether sulfonic acids of starch or cellulose or salts of acidic sulfuric acid esters of cellulose or starch. Water-soluble polyamides containing acidic groups are also suitable for this purpose. It is also possible to use soluble starch preparations and other starch products than those mentioned above, such as for example degraded starch, aldehyde starches, etc. Polyvinyl pyrrolidone may also be used. Carboxymethyl cellulose (Na salt), methyl cellulose, methylhydroxyethyl

cellulose and mixtures thereof and also polyvinyl pyrrolidone are preferably used, more particularly in quantities of 0.5 to 5% by weight, based on the detergent.

5 The foaming power of the surfactants may be increased or reduced by combinations of suitable surfactants; a reduction may also be obtained by additions of non-surface-active organic substances. In many cases, reduced foaming power, which is desirable where the detergents are used in washing machines, is achieved by
10 combinations of various surfactants, for example sulfates and/or sulfonates with nonionics and/or with soaps. With soaps, foam suppression increases with the degree of saturation and the C chain length of the fatty acid ester. Accordingly, suitable foam inhibitors are soaps
15 of natural and synthetic origin which have a high percentage content of C_{18-24} fatty acids. Suitable non-surface-active foam inhibitors are organopolysiloxanes and mixtures thereof with microfine, optionally silanized silica, paraffins, waxes, microcrystalline waxes and
20 mixtures thereof with silanized silica. Bis-acyl amides derived from C_{12-20} alkylamines and C_{2-6} dicarboxylic acids may also be used. Mixtures of various foam inhibitors, for example mixtures of silicones and paraffins or waxes, may also be used with advantage. The foam inhibitors are
25 preferably fixed to a granular carrier soluble or dispersible in water and are incorporated in the plasticizer and/or lubricant.

The detergents may contain derivatives of diamino-stilbene disulfonic acid and alkali metal salts thereof
30 as optical brighteners. Suitable optical brighteners are, for example, salts of 4,4'-bis-(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-ylamino)-stilbene-2,2'-disulfonic acid or compounds of similar structure in which the morpholino group is replaced by a diethanolamino group,
35 a methylamino group, an anilino group or a 2-methoxy-

ethylamino group. Brighteners of the substituted 4,4'-distyryl diphenyl type, for example the compound 4,4'-bis-(4-chloro-3-sulfoxytyryl)-diphenyl, may also be present. Mixtures of the brighteners mentioned above may also be used.

In another preferred embodiment of the invention, uniformly white granules are obtained if, in addition to the usual optical brighteners in the usual quantities, for example from 0.1 to 0.5% by weight and preferably from 0.1 to 0.3% by weight, the detergents also contain small quantities, for example from 10^{-6} to 10^{-3} % by weight and preferably around 10^{-3} % by weight, of a blue dye. A particularly preferred dye is Tinolux® (a product of Ciba-Geigy).

Suitable enzymes are those from the class of proteases, lipases and amylases or mixtures thereof. Enzymes obtained from bacterial strains or fungi, such as *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* and *Streptomyces griseus*, are particularly suitable. Proteases of the subtilisin type and, in particular, proteases obtained from *Bacillus lentus* are preferably used. The enzymes may be adsorbed onto carriers and/or encapsulated in shell-forming substances to protect them against premature decomposition.

Suitable stabilizers, particularly for per compounds and enzymes, are the salts of polyphosphonic acids, more particularly 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid (HEDP).

The detergents may be produced entirely from extrudates containing the ingredients mentioned above. However, they may also be obtained from a mixture of several different granules of which the extrudates according to the invention form the principal component. For example, the bleach activator, the enzymes and also dyes and fragrances may be subsequently incorporated in

the extrudates. It is preferred to use both the bleach activator and the enzymes in compacted granular form, for example as separately produced extrudates, which are obtained by means of a kneader of the type described
5 above or a pellet press.

Examples

Example 1

10 A solid compound of 2,000 g of C₉₋₁₃ alkyl benzene-sulfonate sodium salt powder (90% by weight of active substance), 2,250 g of C₁₂₋₁₈ fatty alcohol sulfate powder (91% by weight of active substance), 200 g of C₁₂₋₁₈ sodium
15 fatty acid soap, 3,700 g of Wessalith P® (zeolite NaA, a product of Degussa AG, Federal Republic of Germany), 650 g of anhydrous sodium carbonate, 880 g of Sokalan CP5® powder (copolymer of acrylic acid and maleic acid, 95% by weight of active substance; a product of BASF, Federal Republic of Germany), 1,650 g of a foam inhibitor concen-
20 trate containing 8% by weight of silicone oil and 58% by weight of sodium sulfate and 20% by weight of waterglass as an inorganic carrier and 2,100 g of sodium perborate monohydrate was initially introduced into a batch mixer (20 liters) equipped with a cutter head size-reducing
25 unit (chopper) and, with the mixer switched on, a mixture of 330 g of C₁₂₋₁₈ fatty alcohol · 5 EO, 200 g of tallow fatty alcohol · 5 EO and 250 g of polyethylene glycol, relative molecular weight 400, was subsequently added. 780 g of a 35% by weight aqueous sodium silicate solution
30 (Na₂O:SiO₂ 1:3.0) and 165 g of a 30% by weight aqueous solution of 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid tetra-sodium salt were then added. The mixture was homogenized for 2 minutes and subsequently delivered to a twin-screw extruder of which the housing, including the extruder
35 granulation head, was kept at 45°C. Under the shearing

effect of the extruder screws, the compound was plasticized and subsequently extruded through the perforated plate of the extruder head under a pressure of 120 bar to form fine strands 1.2 mm in diameter which, after leaving the perforated plate, were size-reduced by means of a cutting blade to form substantially spherical granules (length-to-diameter ratio approximately 1, hot cutting). The warm granules accumulating were treated for 1 minute in a commercial spheronizer of the Marumerizer type and subsequently dried in a fluidized bed dryer at an inflowing air temperature of 120°C. The low-dust product was sieved through a 1.6 mm mesh sieve. Less than 3% of the particles were larger than 1.6 mm in size. The granules obtained had a bulk density of 820 g/l.

The dissolving rate of the granules was determined by the method of conductivity measurement:

500 g of demineralized water (20°C) were introduced into a 1 liter glass vessel, the propeller stirrer was switched on at a speed of 900 r.p.m. and the conductivity measuring cell was immersed in the water. 5 g of detergent granules were then added. The change in conductivity was recorded by a recorder. The measurement was continued until there was no further measurable increase in conductivity. The time taken to achieve constant conductivity is the dissolving time of the granules (100%). The dissolving time for 90% dissolution was determined by calculation.

The dissolving time of the granules according to the invention was 2.20 minutes at 20°C/90% dissolution.

Comparison Example 1

A compound having the same composition as in the Example according to the invention was prepared in the same way, except that the ethoxylated alcohols and the polyethylene glycol were added separately one after the

other, rather than in the form of a mixture.

5 The compound was extruded, cut, rounded, dried and sieved in the same way as in the Example according to the invention. The granules C1 had a bulk density of approximately 820 g/l.

✓ | The dissolving time of the granules C1 at 20°C/90% dissolution was 3.77 minutes.

Comparison Example 2

10 A compound containing the same constituents in the same quantities as in the Example according to the invention, except that no polyethylene glycol was added, was prepared in the same way as in the Example according to the invention. The compound was extruded, cut,
15 rounded, dried and sieved in the same way as in the Example according to the invention. The granules C2 had a bulk density of approximately 820 g/l.

✓ | The dissolving time of the granules C2 was 3.85 minutes at 20°C/90% dissolution.

CLAIMS

1. A process for the production of solid detergents of high bulk density by combining solid and liquid detergent raw materials with simultaneous or subsequent shaping and optionally drying, anionic surfactants, builders and alkalizing agents being used as solid constituents and nonionic surfactants being used as liquid constituents, characterized in that, to improve dissolving behavior and to facilitate incorporation, the liquid nonionic surfactants are used in the form of an intimate mixture with a structure breaker in a ratio by weight of liquid nonionic surfactant to structure breaker of 10:1 to 1:2.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that polyethylene glycol or polypropylene glycol, sulfates and/or disulfates of polyethylene glycol or polypropylene glycol, sulfosuccinates and/or disulfosuccinates of polyethylene glycol or polypropylene glycol or mixtures thereof is/are used as structure breaker(s).
3. A process as claimed in claim 1, characterized in that ethoxylated C₈₋₁₈ fatty alcohols • 20 to 45 EO, preferably tallow fatty alcohols • 30 and 40 EO, are used as structure breakers.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that ethoxylated aliphatic alcohols containing 8 to 20 carbon atoms and an average of 1 to 15 moles of ethylene oxide per mole of alcohol are used as the liquid nonionic surfactants.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the ratio by weight of liquid nonionic surfactant to structure breaker is 8:1 to 1:1.15.
6. A process as claimed in claim 5, characterized in that an intimate mixture of ethoxylated alcohol and structure breaker in a ratio by weight of ethoxylated alcohol to structure breaker of 10:2 to 1:1 and prefer-

ably 10:3 to 10:8 is used.

7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that the anionic surfactants are used in solid or liquid to paste-like form.

5 8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that surfactants are used in quantities of 20 to 45% by weight, based on the detergent.

9. A process as claimed in claim 8, characterized in that 5 to 40% by weight and preferably 8 to 35% by weight
10 of anionic surfactants and 1 to 15% by weight and preferably 2 to 10% by weight of nonionic surfactants, based on the detergent, are used, the ratio by weight of anionic surfactant to nonionic surfactant preferably being at least 1:1 and, more particularly, 1:1 to 6:1.

15 10. A process as claimed in claim 8 or 9, characterized in that soap is used in a quantity of 0.5 to 5% by weight, based on the detergent.

11. A process as claimed in any of claims 1 to 10, characterized in that an optical brightener and a blue
20 dye are used as further constituents.

12. A process as claimed in any of claims 1 to 11, characterized in that bleaches, preferably perborate monohydrate, are used as a further solid constituent in quantities of 5 to 25% by weight, based on the detergent.

25 13. A process as claimed in any of claims 1 to 12, characterized in that (co)polymeric polycarboxylates in solid or liquid form are used as further constituents.

14. A process as claimed in any of claims 1 to 13, characterized in that the detergent raw materials are
30 combined and shaped by a method in which a solid homogeneous compound, to which a plasticizer and/or lubricant has been added, is extruded through dies with bore diameters corresponding to the intended size of the granules under high pressures of 25 to 200 bar to form a
35 strand and the strand is size-reduced by a cutting unit

~~to the intended size of the granules immediately after~~
leaving the extrusion die.

15. A process as claimed in claim 14, characterized in
that the bleach activator, the enzymes and dyes and fra-
5 grances are subsequently incorporated in the extrudates.

16. A process as claimed in claim 15, characterized in
that the bleach activator and the enzymes are used in
compacted form as separately produced extrudates obtained
by means of a kneader or a pellet press.

10 17. A process as claimed in any of claims 1 to 13,
characterized in that the detergent raw materials are
combined and shaped by a method in which either the
ingredients of a detergent or a spray-dried detergent or
a mixture of spray-dried and non-spray-dried ingredients
15 of detergents are compacted in a high-speed mixer and
treated with the intimate mixture of liquid nonionic
surfactant and structure breaker either at the same time
in the mixer or subsequently in another unit.

18. A process as claimed in any of claims 1 to 13,
20 characterized in that in that the detergent raw materials
are combined and shaped by a method in which spray-dried
and/or non-spray-dried ingredients of detergents are
granulated together with the solution or dispersion of
liquid nonionic surfactant and structure breaker applied
25 to a support, preferably to a zeolite-containing support.

19. A process as claimed in any of claims 1 to 18,
characterized in that a bulk density of 600 to 1,000 g/l
is established in the detergent.

CLAIMS

- ✓ 1. A process for the production of solid detergents of high bulk density by combining solid and liquid detergent raw materials with simultaneous or subsequent shaping and optionally drying excluding spray drying, anionic surfactants, builders and alkalizing agents being used as solid constituents and nonionic surfactants being used as liquid constituents, characterized in that, to improve dissolving behavior and to facilitate incorporation, the liquid nonionic surfactants are used in the form of an intimate mixture with a structure breaker in a ratio by weight of liquid nonionic surfactant to structure breaker of 10:1 to 1:2.
- ✓ 2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the intimate mixture of liquid nonionic surfactant and structure breaker, particularly in the extrusion process, does not contain any (co)polymeric polycarboxylates.
- ✓ 3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that polyethylene glycol or polypropylene glycol, sulfates and/or disulfates of polyethylene glycol or polypropylene glycol, sulfosuccinates and/or disulfosuccinates of polyethylene glycol or polypropylene glycol or mixtures thereof is/are used as structure breaker(s).
- ✓ 25 4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that ethoxylated C₈₋₁₈ fatty alcohols • 20 to 60 EO, more particularly 20 to 45 EO, preferably tallow fatty alcohols • 30 and 40 EO, are used as structure breakers.
- ✓ 30 5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that ethoxylated aliphatic alcohols containing 8 to 20 carbon atoms and an average of 1 to 15 moles of ethylene oxide per mole of alcohol are used as the liquid nonionic surfactants.
- ✓ 35 6. A process as claimed in any of claims 1 to 5,

characterized in that the ratio by weight of liquid nonionic surfactant to structure breaker is 8:1 to 1:1.15.

5 7. A process as claimed in claim 6, characterized in that an intimate mixture of ethoxylated alcohol and structure breaker in a ratio by weight of ethoxylated alcohol to structure breaker of 10:2 to 1:1 and preferably 10:3 to 10:8 is used.

10 8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that the anionic surfactants are used in solid or liquid to paste-like form.

9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that surfactants are used in quantities of 20 to 45% by weight, based on the detergent.

15 10. A process as claimed in claim 9, characterized in that 5 to 40% by weight and preferably 8 to 35% by weight of anionic surfactants and 1 to 15% by weight and preferably 2 to 10% by weight of nonionic surfactants, based on the detergent, are used, the ratio by weight of anionic
20 surfactant to nonionic surfactant preferably being at least 1:1 and, more particularly, 1:1 to 6:1.

11. A process as claimed in claim 9 or 10, characterized in that soap is used in a quantity of 0.5 to 5% by weight, based on the detergent.

25 12. A process as claimed in any of claims 1 to 11, characterized in that an optical brightener and a blue dye are used as further constituents.

13. A process as claimed in any of claims 1 to 12, characterized in that bleaches, preferably perborate monohydrate, are used as a further solid constituent in
30 quantities of 5 to 25% by weight, based on the detergent.

14. A process as claimed in any of claims 1 to 13, characterized in that (co)polymeric polycarboxylates in solid or liquid form are used as further constituents.

35 15. A process as claimed in any of claims 1 to 14,

characterized in that the detergent raw materials are combined and shaped by a method in which a solid homogeneous compound, to which a plasticizer and/or lubricant has been added, is extruded through dies with bore diameters corresponding to the intended size of the granules under high pressures of 25 to 200 bar to form a strand and the strand is size-reduced by a cutting unit to the intended size of the granules immediately after leaving the extrusion die.

✓ 10 16. A process as claimed in claim 15, characterized in that the bleach activator, the enzymes and dyes and fragrances are subsequently incorporated in the extrudates.

✓ 15 17. A process as claimed in claim 16, characterized in that the bleach activator and the enzymes are used in compacted form as separately produced extrudates obtained by means of a kneader or a pellet press.

✓ 20 18. A process as claimed in any of claims 1 to 14, characterized in that the detergent raw materials are combined and shaped by a method in which either the ingredients of a detergent or a spray-dried detergent or a mixture of spray-dried and non-spray-dried ingredients of detergents are compacted in a high-speed mixer and treated with the intimate mixture of liquid nonionic surfactant and structure breaker either at the same time

25 in the mixer or subsequently in another unit.

✓ 30 19. A process as claimed in any of claims 1 to 14, characterized in that in that the detergent raw materials are combined and shaped by a method in which spray-dried and/or non-spray-dried ingredients of detergents are granulated together with the solution or dispersion of liquid nonionic surfactant and structure breaker applied to a support, preferably to a zeolite-containing support.

✓ 35 20. A process as claimed in any of claims 1 to 19, characterized in that a bulk density of 600 to 1,000 g/l is established in the detergent.